

[Translation]

Korean Patent Application No. 10-1997-65053

(Laid-Open Gazette No. 1999-46896)

[Title of Invention]

DENTAL ADHESIVE COMPOSITION

[Abstract]

The invention relates to a dental adhesive composition. The composition comprises (1) based on the monomer mixture of 30 to 50 wt% of Bis-GMA, 2 to 5 wt% of phosphate of 2-hydroxyethylmethacrylate, 2 to 5 wt% of beta-methacryloyl oxyethyl hydrogen phthalate and 40 to 60 wt% of hydroxyethylmethacrylate, (2) 1 to 5 wt% of copolymer of polysiloxane and polyether, (3) less than 0.3 wt% of alpha-diketone based photo-initiator and (4) not more than 5 wt% of amine based catalyst. The composition shows a good adhesive effect and a more convenient application.

대한민국 공개특허공보 제1999-46896호(1999.07.05) 1부.

[첨부그림 1]

특 1999-0046896

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
A61C 13/23

(11) 공개번호 특 1999-0046896
(43) 공개일자 1999년 07월 05일

(21) 출원번호	10-1997-0065053
(22) 출원일자	1997년 12월 01일
(71) 출원인	주식회사 효성 전영중 서울특별시 마포구 상암동 450번지 박경남
(72) 발명자	서울특별시 영등포구 대의동 한상아파트 비동1206호 김호철
(74) 대리인	경기도 성남시 분당구 구미동 13번지 까치마루 권영빌라 606-105 박희섭

선사연구 있음

(54) 치과용 접착제 조성물

요약

본 발명은 치과용도의 접착제 조성물에 관한 것으로, (1) 비스지엘에이 30~50중량%, 포스페이트 오브 2-하이드록시에틸에타크릴레이트 2~5중량%, 베타-에타크릴로일 옥시에틸 하이드로겐 포탈레이트 2~5중량%, 하이드록시에틸에타크릴레이트 40~60중량%로 구성되는 모노머의 혼합물에 대하여, (2) 폴리 설퍼산과 폴리에테르의 공중합체 1~5중량%, (3) α -디케톤계 감광성 개시제 0.3중량% 미만, 그리고 (4) 미네랄 충전제 5중량% 이내 함유되는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 조성물은 접착효과가 높을 뿐만 아니라, 시술을 간편하게 하는 효과를 나타낸다.

본 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적

본 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 치과용도의 접착제 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 우식된 전치 및 구치의 수복에 사용되는 가시광선 경화형 치과용 복합 레진의 접착에 사용되는 접착제중 시술 방법이 개선된 접착제 조성물에 관한 것이다.

치아와 수복물 간의 접착은 많은 연구자들에 의해 연구되어 단순한 기계적 결합에서 지금은 화학적 결합까지 가능하게 되었으며, 특히 구강의 심미적 기능과 관련하여 수복용 복합레진 재료의 개발은 수복물의 접착에 획기적 발전을 가져와 종래의 발광형 산부석에 의한 접착 뿐만 아니라 상아세관을 이용한 접착력 증가를 위한 조성물들이 속속 개발되고 있는 실정이다.

일반적으로 치아는 법랑질과 상아질로 구성되며, 법랑질 부분은 96~98%가 하이드록시아파타이트로 물리적으로 무기물 성분과 1.00~2.44%의 수분, 0.3~2%의 하이드록시아파타이트 결정사이의 단백질 성분인 유기물, 미량의 나트륨, 마그네슘, 염소, 불소등으로 구성된다. 법랑질 부위에 대한 접착은 1999년 부오노코미에 의해 산 에칭법이 처음 제안된 후 하이드록시아파타이트의 주성분인 칼슘성분을 탈회하여 물리적으로 매우 거칠고 넓은 표면적을 얻고 그 틈새로 중합이 가능한 단량체를 침투시킨 후 경화함으로써 레진 레진을 형성하여 물리적으로 결합시킨다.

한편 상아질은 약 65%의 하이드록시아파타이트, 20~28%의 물리전, 9.04~10.46%의 수분을 함유하고 있으며 상부(1~2 μ m)와 하부(4~6 μ m)의 내경이 다른 관구조로 되어있다. 콜라겐 다발과 하이드록시아파타이트 사이에는 포스포폴리머라는 유기물질로 구성되어 있다. 상아질 부위에 대한 접착은 상아질의 구성 성분과의 화학적인 결합과 관구조내로 중합성 단량체를 침투시켜 물리적으로 결합하는 물리적인 방법이 함께 사용된다.

상아질은 크게 네 종류로 알려져 있으며 그 종류에 따라 적용되는 반응과 결합력은 서로 크게 다르게 나타난다. 그 첫 번째 형태는 암상아질로써 치아의 대부분을 차지하며 두 번째는 미차 상아질로 치근형성이 완료된 후에 형성되며 조상이 세포에 의해서 계속적이며 아주 느리게 축적된 것이다. 삼차상아질은 방출상아질, 수복상아질이라고 하며 우식증이나 보철적인 치과시술과 같은 유해 자극에 대한 반응으로 천성하여 자극 부위에만 형성된다. 넷째로 상아전질은 상아질 가장 안쪽 부위를 둘러싸며 관화되지 않은 형태로 두께 25~30 μ m이며 골조직의 상아질의 유골과 비슷한 형태로 상아질 보존에 중요한 역할을 한다.

상아질의 구조는 상아세관, 관주상아질, 관간상아질로 나누어 지는데 상아세관은 조직액과 조상아세포를

기가 차지하고 적층은 치수로 갈수록 커지는 형태를 가지며 치아 우식이 있는 경우나 노출된 경우 세균의 침투 경로가 된다. 관주 상아질은 상아세관 변연부의 고도로 광화된 상아질판으로 두께는 치수근처에서는 4 mm, 상아질과 법랑질 경계 부위는 750 nm 정도이며 환경적 자극 또는 연령 증가에 의해 쉽게 광화되어 결국은 상아세관을 폐쇄시키기도 하며 외부자극을 차단시키는 효과를 갖게된다. 관주 상아질은 상아세관 사이에 위치하며 상아질의 대부분을 차지하며 직경 200~500nm의 교원섬유망에 인회석 소결체가 침착되어 있다.

수복용 복합레진 재료의 치아에 대한 접착은 에칭결과 본딩제를 사용하여 물리적인 접착력만을 이용하게 되는 법랑질 접착과 에칭결, 프라이머, 본딩제의 3단계를 거쳐 접착되는 상아질 조직과의 접착이 있다.

치과용 접착제의 구성중 에칭결은 법랑질을 부식시키며 상아질 표면의 오염물질을 제거하거나 변형을 목적으로 사용하여 제품에 따라 말레익에시드, 시트릭에시드, 포스포릭에시드의 수용액 결형체가 사용된다. 본딩제는 일반적으로 비스-지염에이, 우레탄 디메타아크릴레이트 등의 혼합물이 사용된다.

상아질 접착용 프라이머의 조성물은 여러 발전 단계를 거치며 개발되어 왔는데, 제 1 세대는 글리세롤포스포릭에시드/다메타아크릴레이트와 엔-페닐글리신과 글리시딜디메타아크릴레이트 등이 사용되었으나 구강내 가수분해 및 불안정성 문제로 인하여 현재 사용되고 있는 성분은 없으며, 제 2 세대로는 포스페이트 에스테르와 포리우레탄이 주성분으로 사용되었으며, 제 3 세대 상아질 접착제는 스미어층을 제거하거나 용해시킨 후 접착제를 도포하는 형태로 하이드록시메타아크릴레이트와 글루타르알데히드가 주성분으로 사용되고 있다. 상기한 접착제의 요구사항은 사용이 간편하고 빨리 사용할 수 있어야 하며 생체친화성이 우수하고 치아와 즉시 그리고 확고히 결합하며 중합수축이 작고 교합압에 견딜 수 있는 결합력을 가져야 한다.

그러나 상기한 접착제들은 모두 에칭후에 바로 본딩제를 사용할 수 없으므로 시술시간이 길고, 시술이 불편한 문제점을 가지고 있다.

본명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상아질을 프라이머와 본딩제를 일체형으로하여 에칭후에 바로 본딩제를 사용하는 2 단계 방법으로 시술 시간을 줄이고 간편하게 사용할 수 있는 접착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본명의 구성 및 작용

본 발명은 모노머의 혼합물, 젖음성을 향상시키는 계면활성 물질 및 광중합성 개시제를 포함하는 것으로 구성된다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명에 사용되는 모노머 혼합물은 비스지염에이 30~50중량%, 포스페이트 오브 2-하이드록시메타아크릴레이트 2~5중량%, 베타-메타크릴로알 옥시에틸 하이드로겐 포탈레이트 2~5중량%, 하이드록시메타아크릴레이트 40~60중량%로 구성된다. 이상에서 제시된 조성위의 혼합물은 온도 변화에 의한 젖음 특성의 저하와 접착강도의 불량 등을 나타내게 된다.

치아와 모노머간의 계면장력을 낮추어 주며 젖음성을 향상시키기 위해 본 발명에서 사용되는 계면활성 물질은 폴리 실록산과 폴리에테르의 공중합체로 그 적절한 사용량은 전체 조성물의 1 ~ 5중량%이다. 상기 범위 미만의 경우에는 투입효과가 부족하며, 상기 범위를 초과할 경우에는 투입효과의 상승이 없다.

본 발명에서 사용되는 광중합성 개시제는 α -디케톤계 광활성 개시제이며, 그 적절한 사용량은 0.3중량% 미만이다. 또한 아민계 촉매를 사용하게 되면 접착강도가 더욱 향상되며, 그 적절한 사용량은 5중량% 이내이다.

본 발명의 실시예는 다음과 같다.

먼저 접착 물성 평가 방법을 설명하면 다음과 같다.

<전단접착강도평가>

우식증과 교모가 심하지 않은 발거된 대구치를 선택하여 치아 표면에 부착된 유기잔사와 치석을 제거한 후 생리 식염수에 3일 정도 담가둔 후 사용한다. 치과용 경석고를 물에 잘 개어 두께 2 cm, 지름 3 cm의 용기에 부어 입정시간이 지난 후 치아의 측면이 상부의 일 이상 드러나게 포매한다. 치과 가공용 엔진과 버를 이용하여 치아 측면의 상아질이 잘 드러나게 절단한 후 절단부위를 건조한 공기로 살짝 말린다.

에칭결을 절개된 상아질 부위에 도포한 후 10~20초 후에 분류수로 세척하고 다시 건조한 공기로 말린다. 본 발명에서 조성이 정해진 본딩제를 1~2회 도포하고 가시광선 경화용 촉을 이용하여 10~20초간 조사하여 경화시킨다. 그 위에 일정 크기의 원통형의 복합레진을 부착시킨 후 약 40초간 조사하여 경화시켜 시편을 만들고 37℃ 증류수에서 10일간 방치 후 만능 시험기(인스트론)를 이용하여 전단 접착 강도를 측정한다.

<실시예 1-5 및 비교예 1-3>

다음 표 1 의 조성을 가지는 프라이머 조성물을 이용하여 표 2 와 같은 물성을 얻었다.

[표 1]

재료	조성(중량%)							
	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3
*비스지염에이	30	40	45	40	40	40	40	40

*베타-메타크릴로일옥시에틸 하이드로겐프탈레이트	5	5	5	3	5	5	10	
*하이드록시에틸메타아크릴레이트	5	5	5	5	3	5		10
*폴리실록산과폴리에테르 공중합체	59	47	40	50	50	50	50	50
* α -디케톤계감광성 개시제	1	3	5	2	2		3	5
*아민계 촉매(올비)	4	4	4	4	4	4	4	4

[표 2]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3
적단 접착 강도(MPa)	18.3	21.5	23.8	19.1	19.1	8.9	11.1	9.8

발명의 효과

이상의 실시예를 통하여 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 조성물은 접착효과가 좋을 뿐만 아니라, 시술을 간편하게 하는 효과를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(1) 비스지엠에이 30~50중량%, 포스페이트 오븐 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트 2~5중량%, 베타-메타크릴로일 옥시에틸 하이드로겐 프탈레이트 2~5중량%, 하이드록시에틸메타아크릴레이트 40~60중량%로 구성되는 모노머의 혼합물에 대하여, (2) 폴리 실록산과 폴리에테르의 공중합체 1~5중량%, (3) α -디케톤계 감광성 개시제 0.3중량% 미만, 그리고 (4) 아민계 촉매 5중량% 이내 함유되는 것을 특징으로 하는 치과용 접착제 조성물.